

**Thermal and mechanical barrier layers for optical recording elements**Patent Number:  US4340655

Publication date: 1982-07-20

Inventor(s): HOLLISTER KENNETH R; THOMAS HAROLD T

Applicant(s): EASTMAN KODAK CO

Requested Patent:  JP57027790

Application Number: US19800160809 19800618

Priority Number(s): US19800160809 19800618

IPC Classification: G01D15/10; G11B7/24

EC Classification: G11B7/24B5PEquivalents: CA1151868, DE3175294D,  EP0042307, A3, B1, JP1014879B

---

**Abstract**

---

Improved thermal and mechanical barrier layers coated on the recording layer of an optical recording element are disclosed. The improved layers comprise water-soluble polymers having a glass transition temperature when dry of at least 100 DEG C. and preferably at least 150 DEG C. These barrier layers are easily coated and do not significantly degrade the performance of the element. Optional layers such as spacer layers and topcoat layers coated on the barrier layers are also disclosed.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

US 4,340,655

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭57-27790

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24  
G 11 C 13/04

識別記号 庁内整理番号  
6906-2H  
7247-5D  
7343-5B

⑬ 公開 昭和57年(1982)2月16日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 19 頁)

④光学記録粒子

⑤特 願 昭56-94543  
⑥出 願 昭56(1981)6月18日  
優先権主張 ⑦1980年6月18日⑧米国(U.S.)  
⑨⑩160809  
⑪發明者 ケネス・ロバート・ホリスター  
アメリカ合衆国ニューヨーク州  
ピツツフォード・カーブレス・  
ロード77

⑫發明者 ハロルド・トッド・トーマス  
アメリカ合衆国ニューヨーク州  
ロチエスター市ウインターグリ  
ーン・ウェイ60  
⑬出願人 イーストマン・コダック・カン  
パニー  
アメリカ合衆国ニューヨーク州  
14650ロチエスター市ステート  
・ストリート343  
⑭代理人 弁理士 湯浅恭三 外2名

明細書

1. [発明の名称]

光学記録粒子

2. [特許請求の範囲]

- 1) 支持体上に保持された熱変形し得る記録層および該記録層の上に塗布された少なくとも1層の実質上透明な熱的および機械的障壁層からなり、該障壁層は少なくとも0.15 μm の厚さを有し、かつ乾燥時に少くとも100℃のTgを有する水溶性重合体であることを特徴とする光学記録粒子。  
2) 前記障壁層の重合体が、乾燥時に少くとも150℃のTgを有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の光学記録粒子。  
3) 前記障壁層の重合体が、ポリ(ナトリウム2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホネート)；ポリ(2-メチル-1-ビニルイミダゾール)；ポリ(1-ビニルイミダゾール)；ポリ(ステレンスルホン酸、ナトリウム塩)またはポリ(アクリルアミド)から成り立たることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項のいづれ

れかに記載の光学記録粒子。

4) 前記障壁層の重合体が架橋されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の光学記録粒子。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は熱的および機械的障壁層を有する光学記録粒子に関する。本発明で使用される熱的および機械的障壁層は水性の塗布用組成物から塗布することができる、光学記録粒子の記録層と相容性があり、かつ卓越した熱的および機械的障壁特性を有している。

記録層を熱的に変化させて情報を記録する粒子(element)は知られている。これらの粒子は大量のデジタル情報を小面積に迅速に記録するために有用である。これらの粒子は高い信号対雑音比(SNR)で読み出しがれるビデオ情報を光学的に記録する方法を与える。これらの粒子に有用な記録層は多種多様である。たとえば、ビスマスおよびチタンの膜のような薄い金属層がよいと言われている。真空蒸着された有機染料層、無機銀化

物およびカルコゲン化合物も記録層として使用できることと想われてきた。

光学記録粒子上への記録は、高エネルギー密度の放射(radiation)のパルス化または空調されたビーム、普通はレーザービーム、によって行なわれている。レーザービームは粒子の記録層の表面にピントが合わされる。記録層はレーザービームからエネルギーを吸収し、これによつて層の小部分があるいは燃え、あるいは蒸発したあるいはその他の別の様式でこれらの部分から押し出される。熱変形性記録層上に光学記録をつくるこの技術は、通常この分野で"アブレー・タイプ・レコードティング"と呼ばれている。通常は、レーザービームと層との間に、連続的な相対運動があり、レーザーはパルス化または空調されているので、層の大さの離散変形が層中につくられる。これらの変形の大きさおよび間隔が符号化(encoded)情報を構成する。このタイプの一つの電子は、この分野で通常"光学ビターディスク"と呼ばれている。

は、熱を込ミビームにより記録層中に生ずる熱を保留することである。

アブレー・タイプ光学記録粒子の記録層の上に盛りする熱的および機械的障壁層として、多くの樹脂の使用が提案されてきた。バルトリニ(Bartolini)等は、米国国家安全庁に対する契約書(Contract)MDA904-76-C-0429, 1977年8月に開示する最終報告書中の"光学記録用材料"の中で、広範な種類のオーバーコートされた材料を用いて行なつた実験の結果を報告している(米国特許第4,101,907号も参照)。有機、無機いずれの材質も使用可能な保護被覆材料として試験された。有機材料は、蒸着または無溶媒析出法によつて適用できる親水性の低分子量材料であった。有機材料のうち2種類は、疊りのある非透明性のフィルムであり、試験できなかつた。その他の有機材料は、記録層の上に蒸着した後結晶化し、試験できなかつた。試験の多くは触触されたり記録層を含むことができず、その結果オーバーコート層の破壊を生じ、さらにとのために、信

### 特開昭57-27790(2)

最近発見されたところによると、変形の結果として、記録層により実質上吸収されない読み出しビームを用いて読み出すことのできる情報が生ずる。読み出しビームが記録層により吸収されないので、より高い電力のレーザー読み出しビームを用いることができ、したがつて、比較的高い信号対雑音比のアットラットを与える。これらの特に有利性のある電子の記録層は、染料および結合剤、好ましくは有機溶剤可溶性結合剤、からなるものが最も多い。この種の記録電子は、欧州特許出願、公開番号第3262号(1979年8月8日)に記載されている。

アブレー・タイプ(触触性)型光学記録電子の記録層の上に、熱的および機械的障壁層を与えることは公知である。との障壁層の目的は、焼ききずれ、および指纹などの欠陥から記録層を保護することである。熱的および機械的障壁層の別の機能は、記録層から蒸発した物質が光学系その他の記録装置の構成部品上に析出するのを防ぐことである。熱的および機械的障壁層のさらに別の機能

号対雑音比が小さくなりかつ信号のドロップアウトが非常に増加した。や否か成功したといえる唯一の有機オーバーコートは触点の低い(日立)黒糖安息香酸エステルであつた。しかしながら、この最もよい有機材のオーバーコートでさえも、ブレイバックの際、信号対雑音比を著しく悪化させた(約10dB)。試験したもう1つのオーバーコートは、且TV-615の層であつた(ルTV-615はゼネラル・エレクトリック・コーポレーション製のシリコーンゴムである)。このシリコーンゴムでオーバーコートされたアブレー・タイプ光学記録電子の記録特性は、オーバーコートしないディスクと比較して、ブレイバック時の信号対雑音比が実質的に低下していた。

バルトリニ等の開示した最も熱的および機械的障壁層は、蒸着した二酸化珪素であつた。しかしながら、この層でさえも、いくつかの問題を生ずる。たとえば、二酸化珪素障壁層は非常に脆く、自然に亀裂を生ずることがあり、このため種々の欠陥を生む。さらに、真空蒸着のときに二酸化珪

素の層の厚さを調節することは困難であり、厚さを調節するために特別の技術を採用する必要がある。さらにその上、ふらかじめ形成した記録層、特に有機溶剤を用いて塗布した記録層の上に、二酸化珪素またはその他の耐火性物質を真空蒸着させることは高価につくばかりでなく、太根模な製造を行なう上で実用的でない。

Kasai 等の米国特許第4,069,487号には、記録のレーザービームによって破壊されない保護層を有するアブレーティプ型光学記録素子が記載されている。有用な保護層は有機または無機のいずれかであり、パルトリニ等によつて有用であると記載されている二酸化珪素層を含んでいる。有用なものとして開示された有機高分子には、“溶剤蒸発固化型”的なものあれば、“膜表面硬化型”的なものもある。“溶剤蒸発固化型”高分子の代表的なものとしては、ヒトロセルロース樹脂、アセチルセルロース樹脂、ポリ(ビニルクロライド)樹脂、ポリカーボネート樹脂、飽和ポリエスチル樹脂、ポリスチレン樹脂、およびアクリル樹脂などがある。

難を記録するために必要な電力をあまり激しく増加させてはならず、また、ブレイバック時のSN比を著しく減少させてはいけない。

アブレーティプ型光学記録素子すなわち熱的に変形し得る記録層を有する記録素子についての熱的および機械的障壁層の改善が避けず必要とされてきたことは明らかである。これらの層が、たとえば高価な真空蒸着法などを必要とせずに、容易かつ安価に塗布することができれば、非常に好ましいことである。熱的および機械的障壁層を、染料および有機溶剤可溶性結合剤からなる記録層の上に、記録層に有効な影響を与えることなく塗布すれば、特に望ましいことである。

本発明は支持体上に熱変形性記録層および少くとも1層の裏面に透明な熱的および機械的障壁層をその記録層の上に塗布したものからなる光学記録素子を提供するものであり、その特徴とするところは、前記障壁層が少なくとも0.15マイクロメートルの厚さを有し、乾燥状態で少なくとも100%のガラス転移温度( $T_g$ )を有する水溶

### 特開昭57-27790(3)

どがある。これらの樹脂はすべて、熱可塑性であり、有機溶媒中においてのみ可溶性である。さらに、これらの群の範囲内に含まれる樹脂は広範多様な特性を有している。たとえば、アクリル樹脂もポリエスチル樹脂も共に-45℃またはそれ以下というほど低いガラス転移温度を持つことができる。この特許の実施例のどの一つも、出力信号の信号対雑音比に関して、記録された光学記録素子の任意のものの性能を開示してはいない。

他のタイプの記録素子を各種の保護材料でオーバーコートすることも知られている。このように、オーバーコートは、各種の光学記録素子および他のタイプの高機能記録素子たとえばキヤベシタンヌ記ビデオディスクに施されてきた。これらのオーバーコートのたいていのものが有している特徴は、記録がつくられた後にオーバーコートがなされなければならないことである。これらのオーバーコートは、アブレーティプ型記録素子に対しては一般に使用できないことは容易にわかるであろう。アブレーティプ型素子のオーバーコートは情

性高分子からなることである。好ましくは、本発明の記録素子は、染料および有機溶剤可溶性結合剤からなる記録層の上に、前述の熱的および機械的障壁層を塗布したものからなる。支持体が良好な熱伝導体である層すなわち反射層を有するときは、上述の障壁層を記録層と支持体との間に設けることが特に有用である。

本明細書に記載した熱的および機械的障壁層は、水溶性高分子材料からなりつており、容易にかつ經濟的に記録層の上に塗布することができます。そういう材料は強靭かつ柔軟な障壁層を与える。さらに本発明の素子は、保護障壁層を有しない素子に比べて、ほんの僅かの性能の低下を示すに過ぎない。たとえば、有効記録電力の増加は一般的1.5のファクターであるに過ぎず、かつブレイバックSN比の減少は僅かに約3乃至5dBに過ぎない。したがつて、高いTgの水溶性物質の障壁層は耐火性障壁層に類似の性能特性を示し、しかも塗布のための高価な費用も必要ではなく、また耐火性物質のような脆さという欠点もない。

多くの場合、記録層の最も外側の表面は記録層から十分な距離をもつていていることが望ましい。引抜き、ダストおよび指紋などの表面欠陥によって記録および読み出し操作が妨げられないからである。したがって、本発明によつて、さらに障壁層の上に使用された透明な組成物のスペーサー層を有し、これによりテープ層とエベーラー層とを合わせた厚さが約0.1mmよりも大きくなるようになられた。上述のどとき記録素子が提供される。このスペーサー層は実質上水を透過させず、このため水溶性の熱的および機械的障壁層に水が到達しそれにより層のガラス転移温度が低下することを回避できる点が好ましい。

本発明は、熱的および機械的障壁層を有する改善された光学記録素子を提供する。“熱的障壁層”とは、層が、記録工程で記録層中に生じた熱の流れに抵抗することができることを意味する。“機械的障壁層”とは、層が、記録工程で無傷、すなわち破損されずに残り得ることを意味する。乾燥時に少なくとも100℃のTgを有する水溶性重

特に好ましい障壁層は、約150℃より高いTgを有する重合体からなつてゐる。この高いTgは、限界電力必要値およびブレイピックSNRに關して、さらに一層の改善を生む。

上述の熱的および機械的障壁層は、実質上透明でなければならない。“透明である”とは層が、読み出し(reading)あるいは書き込み(writing)ビームの放長において、ほとんどあるいは全く吸収を有しないことを意味する。それにはまたさらに、層がきれいに干んでいること(clear)、すなわち、結晶や調状表面のような性りを生ずる原因となる欠陥を実質上有していないことをも意味する。

本発明の光学記録素子の熱的および機械的障壁層は、記録時に破壊が回避されるに足るだけの厚さであればそれで十分である。こういつた障壁層が得られる厚さとして、通常は15マイクロメーターのオーダーの厚さで十分である。もつと厚い水溶性の障壁層も有用である。

熱的および機械的障壁層に用いる有用な水溶性

#### 特開昭57-27790(4)

合体の障壁層は、これらの要求を満たす。

本発明の素子中の障壁層として有用である重合体は水溶性でなければならない。“水溶性”とは、少なくとも約1重量%の重合体を含む織布用の繊維をつくるために十分な量の重合体を水に溶解するなどが可能であることを意味する。本発明の目的を達するためには、もし重合体が織布前に水溶性であれば有用であると考えることができます。したがつて、織布技術、たとえば架橋により不溶性にすることができる水溶性重合体は、上述の障壁層に用いる上で有用である。

障壁層は、乾燥時に100℃より高いTgを有している重合体からなるものでなければならない。Tgはこの分野で公知の方法によつて測定される。ある種の水溶性重合体のTgは、部分、重合体の水含有量によって変る。有用な障壁層用の重合体は、乾燥時に100℃を超えるTgを有していること、すなわち、実質上脱水あるいは乾燥した試料について測定されたときに上記のTgを有していることが見出された。

重合体の中には、付加重合体および複合重合体も含まれる。ホモポリマーおよびコポリマーのいずれも使用できる。これらの重合体は、水溶性または高いガラス転移温度という特性またはその両方を重合体に賦与する単量体から誘導される。各種の水溶性を賦与する、または高いTgを賦与する単量体の混合物から誘導された重合体も有用である。重合体が上述の溶解度およびガラス転移温度に関する特性を有するため十分な量の、水溶性試験のための単量体から誘導された単量体およびガラス転移度試験のための単量体から誘導された単量体を含んでいる限り、重合体の残部はその他の単量体から誘導された単量体である。他の単量体から誘導された単量体は、柔軟性、柔軟性、引張り強さおよび透明性のような他の特性を与えるために加えられるものであつてもよい。

下記の付加重合し得る単量体は、水溶性、高いTgまたはそれらの両方を賦与するために重合体中に含まれている。ある種の単量体は球の形でも、あるいは柱の形でも用いきことができるが、一般

比塩の形の方が好みしい。何故なら、塩の形のものは或して乾燥後の層の水への溶解度およびTGを、酸の形のものに比較して、高めるからである。  
 2-エトキシカルボニルアリル硫酸、ナトリウム塩；  
 4-アクリロイルオキシブタン-1-スルホン酸、ナトリウム塩；  
 4-アクリロイルオキシ-ブタン-2-スルホン酸、ナトリウム塩；  
 アクリル酸；  
 シトラコン酸；  
 クロロフマール酸；  
 クロロレイン酸；  
 α-クロロアクリル酸；  
 3-アクリロイルオキシプロピオン酸；  
 モノ-(2-アクリロイルオキシエチル)ホスファート；  
 カリウム3-アクリロイロキシプロビルホスファート；  
 カリウム2-アクリロイロキシエチルホスファート；  
 4-1-ブチル-9-メチル-8-オキソ-7-オキサ-8-アザ-9-チセノ-1-スルホン酸；  
 メタクリル酸；  
 リコム塩；  
 4-メタクリロイロキシブタン-2-スルホン酸、ナトリウム塩；  
 4-メタクリロイロキシブタン-1-スルホン酸、ナトリウム塩；  
 2-メタクリロイロキシエチル-1-スルホン酸、ナトリウム塩；  
 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸；  
 3-メタクリロイロキシプロパン-1-スルホン酸、亜鉛塩；  
 3-アクリロイロキシプロパン-1-スルホン酸、ナトリウム塩；  
 メタクリル酸、ナトリウム塩；  
 リチウムメタクリレート；  
 N-[3-(N-フェニルスルホニル-N-ソジオスルフアモイル)フェニル]-アクリルアミド；  
 N-[2-(N-フェニルスルホニルスルフアモイル)エチル]アクリルアミド；  
 N-[3-(N-メチルスルホニル-N-ソジオスルフアモイル)フェニル]-メタクリルアミド；

## 特開昭57-27790(6)

モノ(2-メタクリロイロキシエチル)ホスファート；  
 カリウム3-メタクリロイロキシプロビルホスファート；  
 モノ(3-メタクリロイロキシプロビル)ホスファート；  
 エチレン硫酸、ナトリウム塩；  
 フマール酸；  
 3-アクリルアミド-3-メチルブタン酸；  
 ビス(3-ソジオスルホプロビル)イタコホート；  
 イタコン酸；  
 マレイン酸；  
 メサコン酸；  
 2-アクリロイロキシエチル硫酸、ナトリウム塩；  
 2-メタクリロイロキシエチル硫酸、ナトリウム塩；  
 ピリジニウム2-メタクリロイロキシエチルサルフェート；  
 3-アクリルアミドプロパン-1-スルホン酸、カリウム塩；  
 アンモニウム、(8-メタクリロイロキシ-3,6-ジオキサオクチル)サルフェート；  
 0-スチレンスルホン酸、ナトリウム塩；  
 ピペルファンスルホン酸、ナトリウム塩；  
 3-メタクリロイロキシプロパン-1-エルホン酸、ナト

N-(m-おおよびp-ビニルベンジル)イミノジ酢酸；  
 2-メタクリロイロキシエチル-1-スルホン酸；  
 アンモニウムp-ステレンスルホホート；  
 ナトリウムp-おおよびp-ステレンスルホホート；  
 カリウムp-おおよびp-ステレンスルホホート；  
 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ナトリウム塩；  
 N-(3-アクリルアミドプロビル)アンモニウムメタクリレート；  
 N-(2-メタクリロイロキシエチル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムトールエンスルホホート；  
 1,2-ジメチル-5-ビニルピリジニウムメトサルフート；  
 N-(2-メタクリロイロキシエチル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムプロマイド；  
 N-(2-メタクリロイロキシエチル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド；  
 N-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイロキシプロビル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムサルフェート；  
 N-(2-メタクリロイロキシエチル)-N,N,N-ト

"メチルアンモニウムナイトレート;  
N-(2-メタクリロイロキシエチル)-N,N,N-ト  
"メチルアンモニウムカスフエート;  
N-(2-メタクリロイロキシエチル)-N,N,N-ト  
リメチルアンモニウムメトサルフエート;  
N-(2-ヒドロキシ-2-メタクリロイロキシプロピル)  
-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド;  
N-ビニルベンジル-N,N,N-トリメチルアンモニウ  
ムクロライド;  
N-(3-アクリルアミド-3-メチルプロピル)-N,N,  
N-トリメチルアンモニウムメトサルフエート;  
3-メチル-1-ビニルイミダゾリウムメトサルフエート;  
N-(3-メタクリルアミドプロピル)-N-ベンジル-  
N,N-ジメチル-アンモニウムクロライド;  
N-(3-メタクリルアミドプロピル)-N,N,N-ト  
リメチルアンモニウムクロライド;  
N-(2-アクリロイロキシエチル)-N,N,N-トリ  
メチルアンモニウムメトサルフエート;  
N-ベンジル-N-(2-メタクリロイロキシエチル)-  
N,N-ジメチルアンモニウムクロライド;

ライド;  
N-(3-アミノプロピル)メタクリルアミドハイドロク  
ロライド;  
N-(2-アミノ-2-メチルプロピル)メタクリルアミ  
ド、メタクリル酸塩;  
アクリロニトール;  
N,N-ジメチルメタクリルアミド;  
N-メチルアクリルアミド;  
2-クレトイドエチルビニルエーテル;  
N-メタクリロイム-N-ロレイドアセチルヒドラジン;  
N-ビニル-N-(2-ヒドロキシエチル)ニタシンアミ  
ド;  
2-メチル-5-ビニルピリジン;  
2-ビニルピリジン;  
4-ビニルピリジン;  
N-イソプロピルメタクリルアミド;  
N,N-ジメチルアクリルアミド。

架橋は被覆用として有用な高分子の水に対する  
溶解度を減少させる; しかしながら、被覆後に真

### 特開昭57-27790(6)

4,4,9-トリメチル-8-オキソ-7-オキサ-4-  
アゾニア-9-デセン-1-スルホネート;  
3-(2-メチル-5-ビニルピリジム)プロピルスル  
ホネート;  
アクリルアミド;  
N-(メタクリロイム-N-メタクリルヒドラジンハイドロク  
ロライド;  
N-メチル-2-アミノエチルメタクリレートハイドロク  
ロライド;  
N-メチロールアクリルアミド;  
N-(m-およびp-ビニルベンジル)-N,N-ジメチ  
ルアミン;  
2-フェニル-1-ビニルイミダゾール;  
N-イソプロピルアクリルアミド;  
2-メチル-1-ビニルイミダゾール;  
1-ビニルイミダゾール;  
N-メチルメタクリルアミド;  
メタクリルアミド;  
マレインアミド;  
N-(2-アミノエチル)メタクリルアミドハイドロクロ

合体を架橋剤を用いて架橋させると、被覆層のTg  
を有利に高めることが多い。複素環式留素含有高  
分子の多くものは、被覆後に金属イオンによる処  
理によって、架橋させることができます。たとえば、  
ポリ(2-メチル-1-ビニル-1-ミダゾール)  
は、被覆後に亜鉛イオンによって架橋される。高  
分子は、所望によっては、架橋可能であるか、ま  
たは“硬化できる”高分子する単量体を有してい  
る。好ましくは、そういうた単量体の30%未満  
が、本発明において有用の付加高分子中に含まれ  
ている。そういうた架橋可能な単量体の例として、  
次のものがある:

アクリロイルアセトン;  
2-アセトアセトキシプロピルメタクリレート;  
N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド;  
m-メタクリルアミドフェノール;  
m-アクリルアミドフェノール;  
N-(メタクリロイルオキシエチル)アセトアセトアミド;  
2-アセトアセトキシエチルメタクリレート;  
N-(3-アセトアセトミドプロピル)メタクリルアミド;

N-シアノアセチル-N-メタクリロイルヒドrazin；  
グリシジルメタクリレート；  
グリシジルアクリレート；

本発明に従つて使用する熱的および機械的障壁層として有用な水溶性、かつ高いTgを有する付加重合体の代表例を下記に示す：

ポリ(アクリル酸)；

ポリ(ナトリウムアクリレート)；

ポリ(メタクリル酸)；

ポリ(ナトリウムメタクリレート)；

ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ナトリウム塩)；

ポリ(ステレンスルホン酸、ナトリウム塩)；

ポリ(2-スルホエチルメタクリレート、ナトリウム塩)；

ポリ(3-アクリロイロキシプロパン-1-スルホン酸、ナトリウム塩)；

ポリ(2-メチル-1-ビニルイミダゾール)；

ポリ(1-ビニルイミダゾール)；

ポリ(アクリルアミド)；

ナトリウム塩)；

ポリ(2-メタクリロイロキシエチル硫酸、ナトリウム塩)；

ポリ[N-(3-(N-フェニルエチルホニア-N-ソジオスルファモイル)-フェニル]アクリルアミド)；

ポリ[N-(3-(N-メチルスルホニア-N-ソジオスルファセイル)-フェニル]メタクリルアミド)；

ポリ(アンモニウムローステレンスルホネート)；

ポリ[N-(2-メタクリロイロキシエチル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムロートルエンスルホネート)；

ポリ(1,2-ジメチル-5-ビニルビリジニウムメトサルフェート)；

ポリ(N-ビニルベンジル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド)；

ポリ(3-メチル-1-ビニルイミダゾリウムメトサルフェート)；

ポリ[N-(2-アクリロイロキシエチル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムメトサルフェート)；

ポリ[N-(2-メタクリロイロキシエチル)-N,N,N-

### 特開昭57-27790(7)

ポリ[3-(2-メチル-5-ビニルビリジニウム)プロピルスルホネート)；

ポリ(3-メチル-1-ビニルイミダゾリウムメトサルフェート)；

ポリ(1-ビニルイミダゾール-ローアクリル酸)；

(1:2)重量比；

ポリ[N-(2-メタクリロイロキシエチル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド)；

ポリ[1-ビニルイミダゾール-ロ-3-(2-ヒドロキシエチル)-1-ビニルイミダゾリウムクロライド] (75/25)重量比；

ポリ(2-メチル-1-ビニルイミダゾール-コ-ロ-ペングル-2-メチル-1-ビニルイミダゾリウムクロライド) (50/50)重量比；

ポリ(アクリルアミド-コ-2-メチル-1-ビニルイミダゾール) (50/50)重量比；

ポリ(カリウム2-アクリロイロキシエチルホスフェート)；

ポリ(エチレン硫酸、ナトリウム塩)；

ポリ(ビニルエニルメタансスルホン酸、ナトリウム塩)；

ポリ(4-メチルアクリロイロキシブタン-1-エスホン酸、

-ジメチル-N-ベンジルアンモニウムクロライド)；

ポリ[N-メチロールアクリルアミド-コ-2-メチル-1-ビニル-イミダゾール] (25/75)重量比；

ポリ(ナトリウム2-アクリルアミド-2-メチルプロパン-1-エスホン酸-ト-コ-N-イソプロピルアクリルアミド) (1/1)重量比；

ポリ(メタクリルアミド-コ-ナトリウムメタクリレート) (1/1)重量比；

ポリ[1-(2-アミノ-2-メチルプロピル)メタクリルアミド、メタクリル酸]；

ポリ[N-(2-アクリロイロキシエチル)-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド-コ-2-メチル-5-ビニルビリジン] (2/1)重量比；

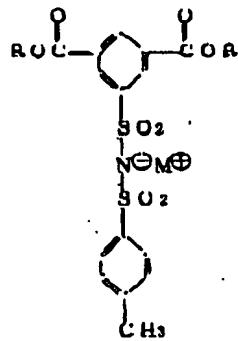
ポリ(アクリロニトリル-コ-ナトリウムアクリレート) (50/50)重量比；

ポリ(2-アセトアセトキシエチルメタクリレート-コ- N-イソプロピルアクリルアミド-コ-ナトリ

特開昭57-27790(8)

ウム2-アクリルアクリル-2-メチスプロパンジ  
ルホネート)(10/45/45)重量比;  
ポリ(m-アクリルアミドフェノール-コ-2-メチル  
-1-ビス(メチルダゾール))(15/85)重量  
比;  
ポリ[アクリルアミド-コ-N-(3-アセトアセタミ  
-オブロピル)メチカルアミド-コ-ナトリウム-2-  
アクリルアミド-2-メチルプロパン-1-エル  
ホネート](70/25/5)重量比;  
ポリ(グリシジルアクリレート-コ-ナトリウム-3-  
アクリロイロキシプロピル-1-スルホネート)  
(7.5/92.5)重量比;

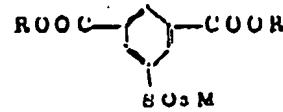
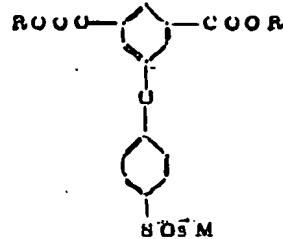
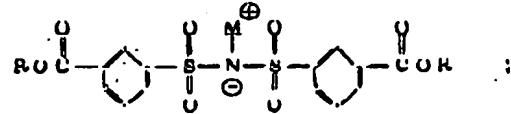
ポリエスチル、ポリカーボネート、ポリウレタ  
ン、ポリアミドおよび混合ポリエスチルアミドな  
どの結合高分子は、付加高分子よりも高いガラス  
転位温度を有することが多い。水溶性を与えるた  
めにポリエスチル、ポリアミド、ポリカーボネー  
ト等に含まれることのできる单量体には、下記の  
構造式を有する单量体がある:



ただし、上記式中:

Mはアンモニウムまたは1価の金属であり。  
各Rは水素、アルキル、アリールまたはハログ  
ンである。

高い電導を持たせるために有用な結合高分子中  
に含まれることのできる单量体には、芳香族ジオ  
ールおよび芳香族ジカルボン酸またはそれらと機  
械的に同様のもの、たとえばヘライド、エスチル  
または無水物、すなわちたとえばフタル酸、イ



および

ソフタル酸およびテレフタル酸がある。特に有  
効な单量体は、米国特許第4,190,446号第5  
欄第19行以下と第43行に記載されている单量  
体である。

本発明に有用な結合高分子の代表的なものとし  
て次のものがある:

- ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレン-3,3'-  
ソジオイミノジスルホニルジベンゾエート);
- ポリ[4,4'-(ヘキサヒドロ-4,7-アロノインゲ  
ン-5-イリデン)-ジフェニレン-5-ソジオ  
スルホ-1,3-フェニレンジカーボキシレート];
- ポリ(1,8-ジメチルササンチリウム-3,6-ジイ  
ルクロライドテレフタレート);
- ポリ[1,1'-スピロビインダン-5,5'-イレン-5-  
(4-ホウツオーリトリルユルホニアミドスル  
ホニル)-1,3-ベンゼンジカーボキシレート];
- ポリ[4,4'-イソプロピリデンジフェニレン-3,3'  
-ソジオイミノジスルホニルジベンゾエート-コ  
-テレフタレート(75:25)];
- ポリ[4,4'-イソプロピリデンビス(3,5-ジメチ

・ フェニレン) 5 - (4 - ソジオスルホフェノキ  
ン) - 1 , 3 - ジペノエート);  
ポリ [4 , 4' - インプロピリデンビス (3 , 5 - ジメチ  
ルフェニレン - コ - 4 , 4' - (ヘキサヒドロ - 4 ,  
7 - メタノインダン - 5 - イリデン) - 1 - フェニ  
レン (50 : 50) 5 , 3' - ソジオイミノジスル  
ホニルジベンゾエート - コ - 5 - ソジオスルホ -  
- 1 , 3 フェニレンジカーボキシレート (50 :  
50) ].

上述の水溶性高分子からなる熱的および機械的障壁層は、広範な種類の技術によって塗布するこ  
とができる。有用な方法には、スプレイ塗布、エ  
ア・ナイフ塗布、回転塗布、ドクター・プレード  
塗布およびスライド・ホツパー塗布などがある。  
塗布後、通常は温度を高めて、障壁層を乾燥させ  
る。乾燥させ、かつもし必要ならば架橋させた層  
は、100℃より高いガス転移温度を有してい  
なければならない。ふる縫の水溶性高分子について  
このガラス転位温度を持つためには、乾燥工程

等に記載されているもののこときカルコグナイト  
もある。

好みしい記録層は染料および結合剤を含む層で  
ある。そういう層は、20より大きい吸光ファ  
クター (absorption factor) を有すること  
が必要である。特に好みしいもの、染料およ  
び結合剤が有機溶剤に可溶であるような層である。  
そういう層は、容易かつ経済的に塗布するこ  
とができる。“吸光ファクター”は、染料および  
結合剤を含む層中の染料の吸光係数 (extinction  
coefficient) がその染料の分子量で除く。  
さらに、塗布層中に占める同染料の重量%を乗じ  
たものと定義される。この種の層の上に、高エネ  
ルギー密度放射のビームを用いて記録が行なわれ  
るとときは、記録層によつて著しく吸収されない高  
エネルギー密度放射のビームによつて読み出すこ  
とのできる変形パターンが形成される。そういう  
記録層の上に熱的および機械的障壁層を配置す  
れば、適切な変形パターンの形成が防げられる  
人は考えたであろう。しかしながら、意外にも、

### 特開昭57-27790(日)

で実質的な量の水を除去することが必要である。  
普通、乾燥した層は4重量%未満の水分を有して  
いる。

本発明の光学記録電子の熱的および機械的障壁  
層は、電子の熱変形光学記録層 (1層または数層)  
の上に散布される。熱変形層とは、レーザー  
・ビームのような高エネルギー密度の放射のビー  
ムにさらされたときに熱的変形を受けることので  
きる任意の層のことである。変形は、当該技術上  
の言葉で、ピット (pits), クレーター  
(craters), ドロップ (depressions) およ  
びキャビティ (cavities) などと呼ばれてい  
る。有用な層としては、ピスマス、ロジウム、ア  
ランおよび白金などの金属の薄い真空蒸着層があ  
る。真空蒸着した染料の層、たとえば1980年  
2月26日にBponoに許与された米国特許第  
4,190,843号に記載されたもの、なども使用  
できる。2層または3層の光学的干渉フィルムも  
使用できる。使用できる記録層としては、オライ  
Kaoai等に許与された米国特許第4,069,487

水溶性かつ高いTgを有する高分子の熱的および  
機械的障壁層は、この種の変形パターンの形成を  
妨げないことがわかつた。高い吸光ファクターを  
有する記録層を持つ光学記録電子は、Thomas  
およびWrobel Kによつて、欧州特許出願、公告  
第3262号 (1979年8月8日) に記載され  
ている。

本発明の光学記録電子を読みとる方式が何であ  
るかによつて、電子の支持体は反射性のものでも  
よいし透明のものでもよい。反射性支持体を用い  
る場合は、支持体の両側を任意に反射性とするこ  
とができる。記録層は、それと一体化されている熱  
的および機械的障壁層と共に、支持体の各面に塗  
布される。支持体自体は、ガラス、自己支撑性ブ  
ラスチックたとえばポリ (エチレンテレフタレ  
ート), セルロースアセテート, ポリ (メチルメタ  
クリレート), ポリ (ビニルクロライド) および  
ポリスチレン、あるいはアヘミーラムのどとき全  
高などを含めた各種材質のものを使用できる。記  
録時における支持体の変形を避けるため、支持体

は比較的高い融点を有するものであることが望ましい。支持体は、記録-ブレイバック工程における融音とドロップ・アワットを最小化するために非常に滑らかであることが望ましい。好ましくは支持体には、反射面およびその他の前述の光学記録素子の障壁層を塗布する前に平滑化層が塗布される。

平滑化層に用いられる組成物は、低粘度の混合可能な液体であることが好ましく、このような液体が支持体の表面に塗布される。塗布した後で、この液体が重合すると、支持体表面にきめの微小な粒面が生ずる。次にこの支持体の平滑化した表面の上にアルミニウムを蒸着させるなどして、平滑面の上に真空中で金属を析出させて反射性の支持体にする。好ましい具体例では、重合可能な液体は尤重合することのできる半量体あるいは溶剤を含まない半量体化合物からなる。使用できる重合可能な液体は、米国特許第4,092,173号および同第4,171,979号に記載されている。

熱的および機械的障壁層は、任意に、スペーサー

くり上げることもできる。

スペーサー層または障壁層の上に、必要に応じてトップコート層を上塗りし、所望の特性を有する最外部の層を与えるようにすることもできる。たとえば、スペーサー層または障壁層の上に、任意に、帯電防止層を塗布することができます。有用な帯電防止層の例としては、塩化物、硝酸塩およびこれに類する水溶性塩のような可溶性の塩を含む層；Trevoy により米国特許第3,245,833号および同第3,246,451号に記載されているもののことを不溶性有機塩を含む層；Kelley および Campbell によって米国特許第4,070,189号に記載されているもののどともイオン性の基を有する高分子の層；などがあるが、これらは、ほんの一部を例示するものである。最外側のトップコート層には、必要に応じ、他の顕加剤たとえば繊維抵抗を与えるためのワッカや静電気の蓄積を感じるための顕加剤を含ませることができる。

熱的および機械的障壁層；スペーサー層および

### 特開昭57-27790(10)

層の上にオーバーコートされる。スペーサー層の膜記は、電子の面上に不規則の欠陥を、記録およびブレイバック・ビームの焦点面から逃さることである。本発明の熱的および機械的障壁層は薄い層として塗布することにより、この機能を单一のオーバーコート層が持つようになることができるが、障壁層に水不透過程の高分子層をオーバーコートして、電子が、置かれた環境内の障壁の影響に対して抵抗力をもつようになると好ましい。さらに、スペーサー層は、他の必要な表面特性のために最適化されることができる。特に有用なスペーサー層としては、水不透過程の高分子たとえば、環化ポリイソブレン、ポリイブレン、エオブレン、R.T.V.(商標)シリコン類、細粒脂肪族ポリロレタン類および光硬化し易る单量体および高分子組成物などがある。スペーサー層は单一の操作で塗布して、障壁層とスペーサー層との組合せた厚さが、少なくとも約0.1μとなるようにすることもできるし、あるいは、薄い層を何層も連続的に塗布して厚いスペーサー層を持つ

ノードはトップコート層には、酸化防止剤、UV 吸収剤、コーティングエイドおよび硬膜剤などを含めることができる。

第1図は本発明の範囲に関する光学記録素子を示す。図中の10は支持体であり、この上に光学記録層20および熱的、機械的障壁層30が塗布されている。この実例では、支持体10は裏面上述明であり、電子に記録が与えられた後は、熱的、機械的障壁層、記録層および支持体を通過してセンサー(図示されていない)に達する読みとりビーム(reading beam)を通過することによって、電子から記録を読みとることができる。

第2図は、本発明の別の光学記録素子を示す。この記録素子は、支持体と記録層との間に反射層12があること、および障壁層の上にスペーサー層32があること以外は、第1図の素子と同様のものである。この素子に記録が行なわれた後、読み出しビームを、スペーサー層32、熱的・機械的障壁層30および記録層20を通過するように通して、記録を読み出す。読み出しビームは反射

層12で反射され、支持体上の上述の層層と同じ側に配置された検波器(図示されていない)によつて検波される。

第3回は、さらに別の本発明の記録素子を示す。先に述べた種々の層に加えて、支持体と反射層12との間に半導化層14が設けられており、かつ最外端に、たとえば帯電防止剤を含むトップコート層34が設けられている。

第4回は、さらに別の本発明の記録素子を示すものである。この素子では、熱的・機械的障壁層30および30'が、記録層20を除いて配置されている。記録層の上に直布されている熱的・機械的障壁層30のはかに、記録層20と反射層12との間に、第2の熱的・機械的障壁層30'が直布されている。この第2の熱的・機械的障壁層30'は、記録層20から反射層12への熱損失を最小化し、記録過程で反射層12に伝達された熱による支持体10の損傷を防止する。

これらの図は各層の一般的な構成と配置を表わすことだけが目的であつて、各層が一定の比値で

直布した表面活性化用樹脂物に、3000-ワットのパルス化したヤセノンアーティ灯を、45.7cmの距離から4分間照射して硬化架橋させることにより、表面平滑層をつくつた。

この表面平滑層の上に、真空蒸着法により、アルミニウムの0.05マイクロメートー厚の反射層を設けた。

この反射層の上に、回転速度により、すなわち回反射層上げ、染料と結合剤とを含む樹脂物を低いrpmでフラッディングした後、直布層を約1300rpmでレベリングすることによつて、記録層をつくつた。用いた染料および結合剤含有樹脂物は、1gのセルロースナイトレートおよび1gのアクリル酸2.5-ビス(4-ジエチルアミノベンシリチン)シクロヘンタノンを溶解することによつてつくつた。乾燥すると、この基礎記録素子は、直ちに使用できる状態となり、あるいはそのままオーバーコートすることができる状態になつた。

### 特開昭57-27790(11)

縮尺されていなければならないということは、容易に理解されることと思う。

下記に実施例を示す。

次の方法によつて、基礎記録素子をつくつた。

110mm直径の円形のガラス基材に、表面平滑化剤組成物を回転直布した。この直布は、80-100Dpmで平滑化剤組成物をガラス基材上にフラッディング(flonding)した後、速度を500Dpmに上げて直布層のレベリング(leveling)を行なう方法によつて行なつた。用いた表面平滑化剤組成物の組成は次の通りであつた。

ベンツエリスリトール ナトラアクリレート	20g
低粘度カレタレーアクリレートモノマー (UV-硬化性トップコート874-C-200 <sup>TM</sup> , Fuller U'Brien Corp)	20g
2-エトキシエタノール	60g
ターリング増感剤組成物	5g
表面活性剤	3滴

### 実施例 1

前述の方法でつくつた基礎記録素子に、ボリ(2-メチル-1-ビニルイミダゾール)の9.2%水溶液を、240rpmで回転するディスク上へと回転直布することにより、本発明の熱的・機械的障壁層で保護された記録素子をつくつた。こうしてできた層の厚さは、乾燥後で0.15-1クロメーターであつた。

### 実施例 2

実施例1のようにしてつくつた記録層に、オレンジ中環化ポリイソブレン(ジド1)8.4%の溶液を240rpmで回転直布して、熱的・機械的障壁層で保護され、かつ環化ポリイソブレンのスペーサー層をオーバーコートされた記録素子をつくつた。スペーサー層の厚さは乾燥後で約2μmであつた。

### 実施例 3

実施例2でつくつた記録素子上に、光硬化性組成物を335rpmで回転直布して約13μmの層とすることにより、熱的・機械的障壁層で保護

され、環化ポリイソブレンのスペーサー層で第一のオーバーコートがされ、かつその上に光硬化したトップコート層をさらに被布された記録粒子をつくつた。この層は、乾燥層を、3000Wのバルス化されたキセノン・アーク灯(50.5cmの距離で80秒間さらすことにより硬化された。

用いた光硬化性組成物の組成は次のようなものであった。

重量%	
(a)カーベル X8-1030-47 <sup>TM</sup> クレタンポリマー (Cargill, Inc.)	65.0
(b)ワレタン 788 <sup>TM</sup> クレタンポリマー (Thiokol Chem Corp)	12.9
(c)ケミリン 100 <sup>TM</sup> モノマー (Wyo Chemical Co.)	8.6
(d)ヘキサメチレンジアクリレート	9.5
(e)4,4'-ビス(クロロメチル)ベンゾフェノン	3.8

粒子が1800rpmで回転しているときに、回転数N<sub>A</sub>=0.925でフォーカスされたアルゴン

クリルアンド-2-ノナルプロパンスルホネート)でこつたことを除き、実施例1と同じことをくり返した。電力要求および記録粒子の読み出しがおけるSNRは、実施例1と同様であつた。

#### 比較例

前述の基礎記録粒子に、8-μm厚の環化ポリイソブレンの層をオーバーコートした。書き込み電力1250mw以下では、読み出しがおけるSNRは20dBより小であつた。

#### 4. [図面の簡単な説明]

第1図乃至第4図は、本発明の各種の記録要素の実例を換算図によつて示すものである。図中の記号は次のものをそれぞれ表わしている。

- 10……支 柄 体
- 20……光学記録層
- 30……熱的・機械的障壁層
- 32……スペーサー層
- 12……反 射 層
- 34……トップコート層
- 14……平滑化層

#### 特開昭57-27790(12)

-1オノ・レーザー光線(488nm)を用いて記録層に情報を記録することによつて、基礎記録粒子および実施例1-3の記録粒子について評価を行なつた。各粒子について、いろいろな電力レベルが用いられた。記録された情報は、同様にフォーカスされたヘルリウム-ネオン・レーザー光線(633nm)を用いて、読み出しされた。各試料についての読み出しのSNRは下に表示する通りである。

試 料	記録ビーム電力				
	400	600	800	1000	1250
基礎粒子	44	50	51	53	
実施例1の粒子	34	39	46	49	50
実施例2の粒子	34	38	43	49	49
実施例3の粒子	36	45	47	48	49

#### 実施例 4

熱的・機械的障壁層がポリ(ナトリウム2-ア

#### 30'.....第2の熱的・機械的障壁層

(以上)

特許出願人 イーストマン・コガツク・カンパニー

代理人 弁理士 酒 誠 三  
(外2名)

HMH 57-27790(13)



FIG. 1

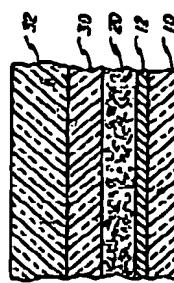


FIG. 2

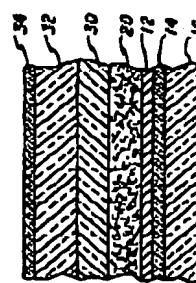


FIG. 3

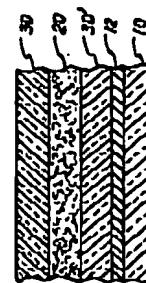


FIG. 4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning**

Operations and is not part of the Official Record

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**